

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-005072

(43)Date of publication of application : 14.01.1993

(51)Int.Cl. C09D 11/00
C09D 11/02
C09D 11/16

(21)Application number : 03-058145

(71)Applicant : PENTEL KK

(22)Date of filing : 27.02.1991

(72)Inventor : SATO NAOKI
TAKAHASHI HIROSHI
NASUKAWA MAKOTO

(30)Priority

| | | |
|----------------------------|----------------------------|-----------------------|
| Priority number : 02 48368 | Priority date : 28.02.1990 | Priority country : JP |
| 02230226 | 31.08.1990 | JP |
| 02416666 | 27.12.1990 | JP |
| 03 47260 | 28.01.1991 | JP |

(54) INK COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an ink composition having excellent drying resistance and useful for writing utensil, recorder, ink-jet printing, etc., by using a colorant and a (poly)oxyethylene/(poly)oxypropylene/(poly)oxyalkylene glycol as main components.

CONSTITUTION: The objective composition contains (A) a colorant composed of an organic pigment such as nigrosine dye, azo pigment and phthalocyanine pigment or an inorganic pigment such as carbon black and titanium oxide and (B) a (poly)oxyethylene/(poly)oxypropylene/(poly)oxyalkylene glycol of formula $\text{HO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b-(\text{R}-\text{O})_c-\text{H}$ [a,b and c are 1-80; R is VnH_2n (n is 1-10)] as main components and has a viscosity of $\text{h}20\text{cps}$ at 25°C .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.01.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3013476

[Date of registration] 17.12.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-5072

(43) 公開日 平成5年(1993)1月14日

(51) Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 9 D 11/00

P S Z

7415-4 J

11/02

P T H

7415-4 J

11/16

P U A

7415-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-58145

(22) 出願日 平成3年(1991)2月27日

(31) 優先権主張番号 特願平2-48368

(32) 優先日 平2(1990)2月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平2-230226

(32) 優先日 平2(1990)8月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平2-416666

(32) 優先日 平2(1990)12月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005511

べんてる株式会社

東京都中央区日本橋小網町7番2号

(72) 発明者 佐藤 直樹

茨城県新治郡玉里村上玉里2239-1 べん

てる株式会社茨城工場内

(72) 発明者 高橋 博

茨城県新治郡玉里村上玉里2239-1 べん

てる株式会社茨城工場内

(72) 発明者 名須川 良

茨城県新治郡玉里村上玉里2239-1 べん

てる株式会社茨城工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インキ組成物

(57) 【要約】

【構成】 染料、顔料などの着色材と、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレングリコール溶剤とより少なくともなるインキ組成物。

【効果】 ベン先耐乾燥性に優れ、更に、インキ吐出性に優れているので、筆記具、記録計、インキジェット印刷など使用でき、特にボールペン用として良好である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色材と、(ポリ)オキシエチレンー(ポリ)オキシプロピレンー(ポリ)オキシアルキレングリコールとより少なくともなり、粘度が20cps以下(25℃)であるインキ組成物。

【請求項2】 着色材と、(ポリ)オキシエチレンー(ポリ)オキシプロピレンー(ポリ)オキシアルキレングリコールと、コロイダルソルとより少なくともなり、粘度が20cps以下(25℃)であるインキ組成物。

【請求項3】 着色材と、(ポリ)オキシエチレンー(ポリ)オキシプロピレンー(ポリ)オキシアルキレングリコールと、炭化水素油とより少なくともなり、粘度が20cps以下(25℃)であるインキ組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、筆記具、記録計、インキジェット印刷などに用いる耐乾性に優れたインキ組成物に関し、また、特に、ボールペンに用いてインキ吐出が良好なインキに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、筆記具、記録計、インキジェット印刷などに用いるインキは、着色材と水溶性有機溶剤と水とを主成分としている。前記インキを用いた場合、インキ中の水分の蒸発により、インキの増粘、着色材の析出などといった現象が発生し、その結果、ペン先よりのインキ吐出の低下(所謂、カスレ)や、インキ吐出孔よりのインキ吐出の低下(所謂、目詰り)などの不具合が発生する。そこで、上記のような不具合の発生を防止する為、従来は、水溶性有機溶剤として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テオジグリコール等のグリコール系溶剤や、グリセリン等の吸湿性を有する高沸点物質を用いていた。

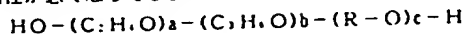
【0003】即ち、上記従来のインキは、良好な耐乾性を得るために、上記水溶性有機溶剤の吸湿性により蒸発した水分を補うことを設計思想としていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記水溶性有機溶剤は一般に高い粘度を有する化合物である。一方、筆記具、記録計、インキジェット印刷などに用いるインキは、ペン先やオリフィスなど毛細管を通過して吐出するものであるため、その粘度は、20cps以下(25℃)であることが必要である。

【0005】従って、前記従来のインキに対し、前記水溶性有機溶剤を使用できる量は限度があり、その限度内の使用量では、蒸発した水分を補うには、全く不十分であった。

【0006】即ち、前記従来のインキにおいては、良好なインキ吐出性を示すインキは耐乾性に劣り、耐乾性が良好なインキはインキ吐出性が悪くなってしまい、



インキ吐出性と耐乾性とを共に良好にしたインキを得ることは非常に困難であった。

【0007】本発明は、インキ吐出性と耐乾性とを共に良好にしたインキ組成物を提供することを第1の目的とし、このインキ組成物のインキ吐出性を更に改良したインキ組成物を提供することを第2の目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、着色材と、(ポリ)オキシエチレンー(ポリ)オキシプロピレンー(ポリ)オキシアルキレングリコールとより少なくともなり、粘度が20cps以下(25℃)であるインキ組成物を第1の要旨とし、着色材と、(ポリ)オキシエチレンー(ポリ)オキシプロピレンー(ポリ)オキシアルキレングリコールと、コロイダルソルとより少なくともなり、粘度が20cps以下(25℃)であるインキ組成物を第2の要旨とし、着色材と、(ポリ)オキシエチレンー(ポリ)オキシプロピレンー(ポリ)オキシアルキレングリコールと、炭化水素油とより少なくともなり、粘度が20cps以下(25℃)であるインキ組成物を第3の要旨とするものである。

【0009】以下、本発明を詳述する。着色材は、従来公知の染料、顔料を単独或は混合して使用できる。染料は、C.I.アシッドレッド52、C.I.アシッドブルー1、C.I.アシッドブラック2、同123などの酸性染料、C.I.ダイレクトブラック19、C.I.ダイレクトブルー86などの直接染料、C.I.ベシックブルー7、C.I.ベシックレッド1などの塩基性染料、C.I.ソルベントブラック7、同123、C.I.ソルベントレッド8、同49、同100、C.I.ソルベントグリーン3、C.I.ソルベントイエロー21、同61、C.I.ソルベントオレンジ37、C.I.ソルベントバイオレット8、同21などの油溶性染料が挙げられ、特に、アルコール系溶剤に可溶な染料やニグロシン系染料の使用が好ましい。

【0010】顔料は、アゾ系顔料、縮合ポリアゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、インジゴ系顔料、チオインジゴ系顔料、ニトロソ系顔料、ニトロ系顔料、塩基性染料系顔料、酸性染料系顔料、建築染料系顔料、媒染染料系顔料及び天然染料系顔料などの有機顔料や炭黒、カーボンブラック、黄土、バリウム黄、紺青、カドミウムレッド、酸化チタン、ベンガラ等の無機顔料が挙げられる。

【0011】(ポリ)オキシエチレンー(ポリ)オキシプロピレンー(ポリ)オキシアルキレングリコールは、溶剤として用いるものであって、下記化1で示されるものである。

【化1】

(但し、 $a, b, c=1\sim 80$ 、 $R=C_nH_{2n}$ 、 $n=1\sim 10$)

【0012】尚、本発明では、 $a=b=c=1$ のものをオキシエチレン-オキシプロピレン-オキシアルキレングリコール、それ以外のものをポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシアルキレングリコールと表わしている。

【0013】具体例としては、ユニセーフMT（平均分子量170）、ユニループ50MB-2（平均分子量200）、同50MB-5（平均分子量500）（以上、日本油脂（株）製）、ユニボール50HB-55（平均分子量240）、同50HB-100（平均分子量540）（以上、三洋化成工業（株）製）が挙げられ、その使用量は、インキ組成物全量に対して70～99重量%が好ましい。

【0014】コロイダルゾルは、着色材と（ポリ）オキシエチレン-（ポリ）オキシプロピレン-（ポリ）オキシアルキレングリコールとよりなるインキ組成物の吐出性を向上させるために用いるものであって、水を分散媒とし、チタニア、シリカ、アルミナ、ジルコニア等の超微粒子を水中に分散せしめたコロイド溶液である。市販品としては、チタニアゾルとしてNS-200、NS-210（以上、石原産業（株）製）、シリカゾルとしてスノーテックス-S、同O、同C、同20L、同30（以上、日産化学工業（株）製）、カタロイド（Cataloid）S-20L、同S-20H、同S30L、同SI-30、同SI40、同SI-50、同SI-350、同SI500、同SI-45P、同SI-80P、同SN（以上、触媒化成工業（株）製）、アルミナゾルとしてアルミナゾル-100、同200、同300（以上、日産化学工業（株）製）などがある。使用量はインキ組成物全量に対して0.1～20重量%が好ましい。

【0015】炭化水素油は、上記コロイダルゾルと同様の目的で使用するものであって、諸動物の肝臓や人の皮*

C.I.ソルベントブルー2（アルコール可溶性染料）

10部

ユニループMB50-2

90部

上記成分を、攪拌機を用いて攪拌混合し、青色のインキ組成物を得た。

※【0021】実施例2

C.I.アシッドブラック123（アルコール可溶性染料）

10部

ユニループMB50-2

85部

ジプロピレングリコール

5部

上記成分を、実施例1と同様にして黒色のインキ組成物を得た。

★【0022】実施例3

C.I.ソルベントブラック7（アルコール可溶性染料）

10部

ユニボール50HB-100

85部

ジエチレングリコール

5部

上記成分を、実施例1と同様にして黒色のインキ組成物を得た。

【0023】実施例4

C.I.ソルベントレッド100（アルコール可溶性染料）

10部

ユニボール50HB-55

85部

*脂、特に鯊肝油中に多く含まれる不飽和炭化水素である。具体例としてはヘキサメチルテトラコサン（スクワラン：日光ケミカルズ（株）製）、ヘキサメチルテトラコサヘキサエン（スクワレンEX：日光ケミカルズ（株）製）などがある。使用量はインキ組成物全量に対して0.1～20重量%が好ましい。

【0016】尚、上記必須成分以外、必要に応じて水、アルコール類、ケトン類、グリコールエーテル類、エステル類、塩素化溶剤、ベンゼン、トルエンなどの芳香族系溶剤、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールなどのグリコール系溶剤、グリセリン等の公知の溶剤、防腐・防霉剤、防錆剤などを適宜選択して使用可能である。

【0017】本発明のインキ組成物を得るには、従来公知の方法を用いることができる。一例を示すと、着色材として染料を用いた場合には、攪拌機を用い各成分を攪拌混合することによって得られ、顔料を用いた場合には、分散機を用い各成分を分散混合することによって得られる。

【0018】

【作用】本発明のインキ組成物に用いているポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシアルキレングリコールは、低粘度であり、且つ、経時的にほとんど蒸発しないので、耐乾燥性に優れたインキが得られる。更に、コロイダルゾル又は炭化水素油を含有せしめることによって濡れ性が改良され、特にボールペン型の筆記具に使用した場合にペン先からのインキ吐出量に優れたインキが得られる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳述する。実施例、比較例中単に「部」とあるのは、「重量部」を示す。

【0020】実施例1

※

★

上記成分を、実施例1と同様にして青色のインキ組成物を得た。 * 【0033】実施例14

| | |
|-------------------------|-------|
| モナーク1000 | 10.0部 |
| ユニボール50HB-100 | 80.0部 |
| スクワラン | 8.0部 |
| ステレン-アクリル酸のアンモニウム塩(分散剤) | 2.0部 |

上記成分を、サンドミル型分散機を用いて分散混合し黒色のインキ組成物を得た。 ※ 【0034】比較例1

| | |
|----------------------|-------|
| C.I.ダイレクトブルー86(水性染料) | 20.0部 |
| グリセリン | 30.0部 |
| 水 | 50.0部 |

上記成分を、実施例1と同様にして黒色のインキ組成物を得た。 ★ 【0035】比較例2

| | |
|-----------------------|-------|
| C.I.ダイレクトブラック19(水性染料) | 15.0部 |
| グリセリン | 10.0部 |
| 水 | 75.0部 |

上記成分を、実施例1と同様にして赤色のインキ組成物を得た。

【0036】

【発明の効果】実施例1~14及び比較例1、2で得たインキ組成物について耐乾性試験、早書き性試験、経時粘度変化試験、及び筆記試験を行なった。結果を表1及び表2に示す。

【0037】耐乾性試験：

方法：各インキ組成物を市販の水性染料インキ使用のボールペン（スーパーボールBH14、ぺんてる（株）製）と同様の筆記具に2.0g充填し、温度20℃、湿度65%の条件下にて、筆記具からキャップを外した状態で一定期間放置した後、上質紙に手で筆記し、筆跡を観察した。

評価：○：筆記可能、△：ややカスレ有り、×：筆記不能

【0038】早書き性試験：

方法：上記耐乾性試験と同様に作成した筆記具を、自動筆記試験機を用い、筆記速度14cm/秒、筆記荷重100g、筆記角度70°の条件で上質紙（JIS P3201筆記用紙A）に連続筆記を行い、カスレ発生の有無を観察した。

評価：○：筆記可能、△：ややカスレ有り、×：筆記不能

能

【0039】経時粘度変化試験：各インキ組成物60mlを、直径10cmのシャーレーにいれ、温度25℃、湿度50%の条件下にて開放状態で30日放置し、試験前後のインキ組成物の粘度を測定した。測定条件：25℃、B型粘度計使用。

【0040】筆記試験：

方法：各インキ組成物を市販の水性染料インキ使用のボールペン（ローリーリフィルCFL6、ぺんてる（株）製）と同様の筆記具に1.0g充填し、インキ吐出量、筆記かすれを生じるまでの距離を測定した。

インキ吐出量…市販の自転式連続筆記力測定機（螺旋機）を用い、筆記速度7cm/sec、荷重100g、角度70°の条件で連続筆記試験を行ない、最初の100m筆記におけるインキ消費量を測定した。（単位：g）

かすれ距離…上記連続筆記試験において、筆跡にかすれが発生するまでの距離を測定した（かすれの発生は、かすれの限度見本と筆跡を目視にて比較し判定した）。

（単位：m）

【0041】

【表1】

| | 耐乾性 | | | 早書き性 | | |
|-----|-----|------|------|------|------|------|
| | 組立時 | 15日後 | 30日後 | 組立時 | 15日後 | 30日後 |
| 1 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 2 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 3 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 5 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 6 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 7 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 8 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 9 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 10 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 11 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 12 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 13 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 14 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例 | 1 | ○ | △ | ○ | △ | × |
| | 2 | ○ | × | ○ | × | × |

【0042】

【表2】

| | | 経時粘度変化 | | インキ吐出性 | かすれ距離 |
|-------------|----|--------|--------|--------|-------|
| | | 配合時 | 30日後 | | |
| 実 施 例 | 1 | 9. 0 | 9. 2 | 0. 40 | 700 |
| | 2 | 10. 0 | 10. 5 | 0. 38 | 680 |
| | 3 | 18. 0 | 18. 5 | 0. 43 | 700 |
| | 4 | 11. 0 | 12. 0 | 0. 54 | 800 |
| | 5 | 8. 0 | 8. 0 | 0. 85 | 1700 |
| | 6 | 8. 5 | 8. 6 | 0. 89 | 1600 |
| | 7 | 9. 8 | 10. 3 | 0. 58 | 900 |
| | 8 | 12. 0 | 12. 5 | 0. 72 | 1250 |
| | 9 | 9. 1 | 9. 5 | 0. 67 | 1100 |
| | 10 | 13. 2 | 13. 7 | 0. 99 | 1300 |
| | 11 | 15. 6 | 16. 1 | 0. 70 | 1200 |
| | 12 | 12. 5 | 12. 6 | 0. 58 | 850 |
| | 13 | 9. 3 | 9. 5 | 0. 85 | 1500 |
| | 14 | 13. 3 | 13. 5 | 0. 63 | 1000 |
| 比 較 例 | 1 | 19. 0 | 670. 0 | 0. 40 | 700 |
| | 2 | 8. 0 | 380. 0 | 0. 80 | 1000 |

【0043】以上詳細に説明したように、本発明のインキ組成物は、インキの耐乾性に優れている。従って、

(7)

特願平5-5072

11

従来の水性インキのように水分が蒸発し、粘度上昇する事によって筆記不能となる欠点を解消した優れた特徴を有するものである。更に、インキ吐出量に優れ、特に、ボールペン用とした場合にはかすれが発生するまでの筆

12

記距離も著しく向上し、実用上優れたインキ組成物である。尚、本インキ組成物は、ゴム印や、スタンプ用インキといった、耐乾燥性を必要とするインキとしても有用なものである。

フロントページの続き

- (31) 優先権主張番号 特願平3-47260
(32) 優先日 平3(1991)1月28日
(33) 優先権主張国 日本(JP)